Ф 30903
(1899) 2

UNIVERSITÉ DE PARIS.

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

Année 1898-1899. N° 2.

SUR QUELQUES CARBONATES DOUBLES DU PROTOXYDE DE CHROME.

OXYDE SALIN DE CHROME.

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Pharmacien de 2e classe,

Présentée et soutenue, le 24 février 1899,

PAR

M. BAUGÉ (Georges-Jean-Baptiste),
Né à Roquefort le 28 août 1869,
Lauréat de l'École de Pharmacie.

JURY : MM. MOISSAN, *Président*,
VILLIERS, *Professeur*,
OUVRARD, *Agrégé*.

PARIS,
GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1899

UNIVERSITÉ DE PARIS.

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

Année 1898-1899. N° 2.

SUR QUELQUES CARBONATES DOUBLES DU PROTOXYDE DE CHROME.

OXYDE SALIN DE CHROME.

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Pharmacien de 2e classe,

Présentée et soutenue, le 24 février 1899,

PAR

M. BAUGÉ (Georges-Jean-Baptiste),

Né à Roquefort le 28 août 1869,

Lauréat de l'École de Pharmacie.

JURY : MM. MOISSAN, *Président*,
VILLIERS, *Professeur*,
OUVRARD, *Agrégé*.

ÉCOLE DE PHARMACIE DE PARIS BIBLIOTHÈQUE

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1899

PERSONNEL DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE.

ADMINISTRATION.

MM. G. Planchon, Directeur, O ✻, ✪ I.
A. Milne-Edwards, Assesseur, Membre de l'Institut, C ✻, ✪ I.
E. Madoulé, Secrétaire, ✪ I.

PROFESSEURS.

MM. Planchon, O ✻, ✪ I	Matière médicale.
A. Milne-Edwards, Membre de l'Institut, C ✻, ✪ I	Zoologie.
Riche, O ✻, ✪ I	Chimie minérale.
Jungfleisch, ✻, ✪ I	Chimie organique.
Le Roux, O ✻, ✪ I	Physique.
Bouchardat, ✻, ✪ I	Hydrologie et minéralogie.
Prunier, ✪ I	Pharmacie chimique.
Moissan, Membre de l'Institut, O ✻, ✪ I.	Toxicologie.
Guignard, Membre de l'Institut, ✻, ✪ I.	Botanique générale.
Villiers-Moriamé, ✪ I	Chimie analytique.
Bourquelot, ✪ I	Pharmacie galénique.
Beauregard, ✻, ✪ I	Cryptogamie.

Directeur et Professeur honoraires :
M. Chatin, Membre de l'Institut, O ✻, ✪ I.

Professeurs honoraires { MM. Berthelot, Membre de l'Institut, G. C ✻, ✪ I.
Marchand, ✪ I.

AGRÉGÉS EN EXERCICE.

MM. Leidié, ✪ I.
Gautier, ✪ A.
Ouvrard, ✪ A.

MM. Berthelot, ✪ A.
Radais, ✪ A.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES.

MM. Grimbert	Chimie générale.
Lextreit, ✪ I	Chimie analytique.
Perrot, ✪ A	Micrographie.
Quesneville, ✪ I	Physique.

Chef du Laboratoire des examens pratiques : M. Chastaing, ✪ I.
Bibliothécaire : M. Dorveaux, ✪ I.

A

MONSIEUR HENRI MOISSAN,

MEMBRE DE L'INSTITUT,
OFFICIER DE LA LÉGION D'HONNEUR,
PROFESSEUR A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

Témoignage de profonde gratitude.
G. BAUGÉ.

SUR QUELQUES CARBONATES DOUBLES

DU

PROTOXYDE DE CHROME.

ÉCOLE DE PHARMACIE DE PARIS BIBLIOTHÈQUE

OXYDE SALIN DE CHROME.

Les recherches entreprises sur les sels chromeux ont été peu nombreuses. En 1842, Möberg publiait le résultat de ses études sur le chlorure chromique ([1]); il annonçait, dans son Mémoire, l'action réductrice de l'hydrogène à haute température sur ce composé et soupçonnait la formation d'un corps moins chloré dont il ne put, cependant, ni établir la formule, ni étudier les propriétés, en raison des impuretés qui souillaient ce composé.

En 1844, Peligot, dont les recherches avaient été commencées en 1842, faisait paraître un premier travail ([2]) où il décrivait le protochlorure de chrome, l'acétate de protoxyde et un sulfate double de protoxyde et de potassium. Dans une seconde Note ([3]), il étudiait les propriétés

([1]) *Ueber das Chrom Chlorid*, von Ad. Möberg aus Helsingfors [*Auszug aus einer Dissertation : De chloreto chromico* (*Journal für praktische Chemie*, t. XXIX; 1843)].

([2]) Peligot, *Recherches sur le chrome* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 609).

([3]) Peligot, *Sur un nouvel oxyde de chrome* (*Comptes rendus*, t. XIX, p. 734; *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XII, p. 528).

du protochlorure de chrome, son action sur le sesquichlorure, donnait la préparation et les propriétés d'un hydrate d'oxyde salin et, de ses nombreuses analyses de l'acétate, déduisait la valeur de l'équivalent du métal. En 1848, dans un nouveau Mémoire publié en deux fois dans le *Journal für praktische Chemie* ([1]), Möberg donnait la préparation et les propriétés de quelques composés du protoxyde de chrome.

En 1878, M. Dupuy ([2]) signalait l'action réductrice des composés du protoxyde de chrome et particulièrement du protochlorure sur l'alizarine, l'isopurpurine, la mononitro-alizarine et l'indigo.

En 1881, M. H. Moissan faisait faire un grand pas à l'étude des composés du protoxyde de chrome, en décrivant successivement la préparation et les propriétés du protochlorure de chrome, du sulfate de protoxyde, du protobromure, du protoiodure et de l'oxalate de protoxyde ([3]).

Enfin, en 1884, M. Houdas ([4]) décrivait un salicylate neutre et un salicylate basique de protoxyde de chrome.

Les travaux que nous avons aujourd'hui l'honneur de présenter, apport bien modeste à la chimie du chrome,

---

([1]) 1° *Ueber das Chromoxydul,* von Adolph Moberg, Dr Philos. zu Helsingfors (*Auszug aus der vom übersendeten Dissertation : De oxydo chromoso,* t. XLIII, p. 114; 1848);

2° *Ueber die Salze der Chromoxydul,* von Ad. Möberg in Helsingfors (*Schluss der Abhandlung,* t. XLIII, p. 129; *ibid.,* t. XLIV, p. 322; 1848).

([2]) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse,* t. XLVIII, p. 398, et *Bull. Soc. chim. de Paris,* t. XXX, p. 569; 1878. (Extrait.)

([3]) H. Moissan, *Sur la préparation et les propriétés du protochlorure de chrome et du sulfate de protoxyde* (*Comptes rendus,* t. XCII, p. 792).

H. Moissan, *Sur le protobromure, le protoiodure et l'oxalate de protoxyde de chrome* (*Comptes rendus,* t. XCII, p. 1051).

([4]) Houdas, *Salicylates de protosels de la série du fer* (Thèse de l'École de Pharmacie de l'Université de Paris; 1884).

ont été exécutés au laboratoire des Hautes Études de M. Moissan.

Je tiens à exprimer ici à mon cher Maître, M. H. Moissan, l'expression de ma profonde gratitude pour les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de ces recherches.

Nous diviserons le présent travail en deux Parties :

Première Partie. — Action de quelques carbonates sur l'acétate chromeux. Propriétés des composés qui en résultent.

Deuxième Partie. — Préparation et propriétés d'un hydrate d'oxyde salin de chrome.

PREMIÈRE PARTIE.

ACTION DE QUELQUES CARBONATES SUR L'ACÉTATE CHROMEUX. — PROPRIÉTÉS DES COMPOSÉS QUI EN RÉSULTENT.

Avant d'entrer dans l'étude de la préparation et des propriétés des carbonates doubles que forme le carbonate de protoxyde de chrome, nous allons indiquer rapidement les diverses phases de la préparation de l'acétate chromeux, utilisé dans les réactions qui fournissent ces composés.

Préparation du chlorure chromique dissous. — Le chrome nécessaire est obtenu au moyen du bichromate de potassium du commerce, sel suffisamment pur et dont l'emploi dispense de celui de l'acide chromique, composé assez dispendieux.

Après pulvérisation de ce sel, produite par fusion et refroidissement, nous le traitons à chaud dans une capsule, suivant le *modus operandi* indiqué par Lœwel ([1]). A cet

([1]) Lœwel, *Sur l'action que le fer et le zinc exercent sur les dis-*

effet nous dissolvons 735gr de bichromate dans un mélange de 2250cc d'acide chlorhydrique fumant et de 7500cc d'eau distillée; puis, nous réduisons par l'alcool (environ 300cc). Cette quantité d'alcool est suffisante quand l'opération a été effectuée avec assez de ménagement pour prévenir la volatilisation de ce liquide; après réduction, on concentre jusqu'à 1000cc, puis on laisse refroidir. L'alcool restant et les produits de son oxydation sont éliminés et la majeure partie du chlorure de potassium formé dans l'opération cristallise. On décante, on essore le chlorure à la trompe, on le lave avec aussi peu que possible d'eau distillée froide, et l'on amène la solution chromique, additionnée de l'eau de lavage, au volume de 2lit. Cette solution renferme ainsi 13gr de chrome par 100cc. C'est la concentration qui nous a paru la plus pratique, pour la bonne marche des opérations ultérieures.

Ces opérations doivent être effectuées au sein d'une atmosphère d'acide carbonique ou d'hydrogène ammoniacal bien privée de toute trace d'oxygène.

Nous avons utilisé des gaz préparés de la manière suivante :

1° L'acide carbonique, produit par le marbre et l'acide chlorhydrique, est lavé à l'eau bouillie, débarrassé de l'oxygène dans deux barboteurs contenant du chlorure chromeux en solution concentrée, des traces d'acide chlorhydrique qu'il a pu entraîner, dans un flacon contenant du bicarbonate de soude et de l'eau bouillie, puis séché sur du carbonate de potassium.

2° L'hydrogène, préparé par le zinc et l'acide sulfurique au dixième, est purifié par les méthodes ordinaires, débarrassé aussi de l'oxygène par le chlorure chromeux concentré, chargé de gaz ammoniac par son passage dans

---

solutions des sels de sesquioxyde de chrome (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. LX, p. 54; 1854).

un barboteur contenant une solution concentrée ([1]) d'ammoniaque et séché sur de la potasse fondue.

Préparation du chlorure chromeux. — Dans un ballon traversé par un courant d'acide carbonique on place la solution chromique, un peu d'acide chlorhydrique concentré, du zinc grenaillé de la Vieille-Montagne en excès, soit 300^{gr}. Ce ballon est fermé par un bouchon livrant passage à deux tubes pouvant y glisser à frottement doux et courbés extérieurement à angle droit.

Il se dégage de l'hydrogène, qui réduit la solution de sesquichlorure en régénérant de l'acide chlorhydrique réagissant à son tour sur le zinc. Cette méthode, indiquée dans ses grandes lignes par Debray pour réduire le sesquichlorure de chrome, a été aussi utilisée par M. H. Moissan ([2]) dans ses recherches sur les composés chromeux. La masse s'échauffe, mousse beaucoup et il est quelquefois nécessaire de refroidir le ballon pour éviter la sortie de la solution.

Préparation de l'acétate chromeux. — Quand la liqueur est devenue d'un beau bleu et qu'il ne se dégage plus d'hydrogène au sein du liquide, c'est-à-dire quand l'acide chlorhydrique a été saturé par le zinc, on fait, au moyen du jeu des tubes et de la pression de l'apparcil à acide carbonique, arriver la solution filtrée du chlorure chromeux, au fond d'un flacon de 7^{lit} à 8^{lit} contenant 4^{lit} d'une solution dans l'eau bouillie, saturée d'acide carbonique, d'un excès d'acétate de soude, soit 1500^{gr}.

Cet excès est destiné à saturer l'acide chlorhydrique ayant pu échapper à l'action du zinc et qui réagirait sur l'acétate chromeux, en régénérant le chlorure.

([1]) On prépare cette solution ainsi qu'une solution alcoolique ammoniacale utilisée dans le cours de ces recherches, en saturant de l'eau et de l'alcool bouillis par du gaz ammoniac ayant barboté dans plusieurs flacons contenant une solution d'acétate chromeux dans l'ammoniaque concentrée.

([2]) H. Moissan, *loc. cit.*

La filtration du chlorure chromeux, destinée à retenir le zinc qui pourrait être entraîné, est opérée par le passage de la solution sur du coton de verre tassé au fond d'un tube effilé interposé entre le ballon à chlorure chromeux et le flacon à acétate de sodium.

Dès l'arrivée du chlorure chromeux au contact de l'acétate de sodium, il se forme par double décomposition un précipité rouge d'acétate chromeux et du chlorure de sodium qui reste en solution; on termine la réaction en agitant le flacon; on obtient ainsi, outre le précipité d'acétate chromeux, une solution renfermant des chlorures de zinc, de potassium et de sodium, de l'acétate de sodium, de l'acétate chromeux et généralement un peu d'acide acétique libre. On peut laver le précipité, par décantation, dès sa préparation, mais nous avons observé qu'il était préférable d'attendre quelques jours, l'acétate chromeux étant alors bien moins soluble dans les eaux de lavage. Ce phénomène est peut-être dû à une polymérisation de ce composé.

Les lavages, effectués avec de l'eau bouillie froide et saturée d'acide carbonique, sont poursuivis jusqu'à ce que la solution oxydée à chaud par l'acide azotique ne précipite plus par l'azotate d'argent; 10 à 12 lavages sont généralement suffisants.

On conserve le produit sous une couche d'eau bouillie saturée d'acide carbonique, dans des flacons remplis dans une atmosphère d'acide carbonique et exactement pleins.

Toutes ces opérations ayant été convenablement effectuées, on obtient un produit pur ne contenant pas de composé chromique; c'est celui que nous allons utiliser dans nos réactions ultérieures.

CARBONATES DOUBLES DU PROTOXYDE DE CHROME ET D'UN ALCALI.

Berzélius, dans son *Traité de Chimie,* indique qu'en faisant réagir le carbonate de potassium sur le carbonate

de cuivre on obtient un carbonate double de cuivre et de potassium. H. Sainte-Claire Deville, dans deux Mémoires sur les combinaisons des carbonates métalliques avec ceux de potasse de soude et d'ammoniaque ([1]), donne un mode de préparation des carbonates doubles, en partant des azotates métalliques et des carbonates neutres, sesqui-carbonates ou bicarbonates alcalins.

Enfin, après nos premières Notes sur l'action des carbonates alcalins sur l'acétate chromeux ([2]), publiées en février 1896 et décembre 1897, M. Reynolds décrit, en avril 1898 ([3]), une méthode générale de préparation des carbonates doubles par l'action des carbonates alcalins sur les acétates métalliques.

Généralités. — Si sur de l'acétate chromeux humide on fait agir une solution de carbonate alcalin dans l'eau bouillie, on observe que l'acétate entre rapidement en solution et qu'il ne tarde pas à se former un précipité cristallin de carbonate double du protoxyde de chrome et de l'alcali employé.

CARBONATE DOUBLE DE PROTOXYDE DE CHROME ET DE POTASSIUM.

Le carbonate chromeux forme avec le carbonate de potassium un composé susceptible de deux états d'hydratation : l'un jaune, l'autre rouge brun.

HYDRATE JAUNE.

Préparation. — L'appareil dont nous nous sommes servi consiste en un flacon à tubulure latérale maintenu renversé. Dans ce flacon, constamment traversé de gaz

([1]) H. Sainte-Claire Deville, *Ann. Chim. Phys.*, 3e série, t. XXXIII, p. 75, et t. XXXIV, p. 330.

([2]) *Comptes rendus*, t. CXXII, p. 474, et t. CXXV, p. 1177.

([3]) *Chemical Society*, avril 1898, p. 262.

carbonique, on fait arriver, au moyen d'un jeu de tubes semblable à celui décrit antérieurement, une certaine quantité d'acétate chromeux en suspension dans l'eau. Après dépôt du sel, on décante la partie surnageante au moyen d'un tube glissant à frottement doux dans le bouchon qui ferme le goulot du flacon, puis on introduit sur l'acétate une solution au cinquième, dans l'eau bouillie, de carbonate de potassium. Par agitation, l'acétate chromeux se dissout et il se précipite aussitôt une poudre jaune cristallisée. La concentration ci-dessus est importante à observer, car, avec des liqueurs plus riches en carbonate de potassium, le sel se dépose trop lentement, et avec des solutions plus étendues, il reste complètement dissous. Quand le sel s'est bien rassemblé, on décante les eaux-mères, on lave le produit avec de l'eau bouillie froide employée en petite quantité, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne renferment plus d'acétate de potassium, puis avec de l'alcool à 98° centésimaux et l'on continue jusqu'à ce que l'alcool sorte de l'appareil au même titre. Après une dernière décantation, on sèche le produit dans le flacon même en plaçant ce dernier au-dessus d'un bain-marie contenant de l'eau en pleine ébullition.

On peut aussi préparer ce corps en remplaçant le carbonate neutre de potassium par du bicarbonate. Dans ce cas, la matière mousse beaucoup, la moitié de l'acide carbonique du bicarbonate se dégageant au moment de la réaction; il est donc nécessaire d'employer un appareil de plus grande dimension.

Cependant, la mousse peut être évitée en grande partie si l'on fait arriver doucement sur le sel humide une solution tiède et saturée de bicarbonate de potassium. Le liquide pénètre alors peu à peu la masse et le dégagement du gaz carbonique se fait plus régulièrement.

Propriétés. — Ce sel est une poudre de couleur jaune très voisine de celle de l'oxalate ferreux; au microscope,

il se présente sous la forme de prismes hexagonaux jaune citron.

Il est soluble dans l'eau qu'il colore en jaune brun. Les solutions ainsi obtenues déposent peu à peu le sel qu'elles renferment et se décolorent. Si l'on essaye de reprendre le dépôt par de l'eau bouillie, on voit que sa solubilité a beaucoup diminué et a pu même devenir nulle après quelques mois, par suite, croyons-nous, d'un phénomène de polymérisation. Indépendamment de cette polymérisation, certains agents et en particulier le carbonate de potassium, ajoutés dans la solution de ce sel, en déterminent une précipitation partielle et même totale, si l'addition en est suffisante.

Mettant à profit ces remarques, on peut, afin d'avoir un meilleur rendement dans la préparation, employer un excès de carbonate de potassium et conserver quelque temps sur ses eaux-mères le carbonate double avant de procéder aux lavages, effectués les premiers avec une solution de carbonate de potassium puis avec de l'eau bouillie pure, dès l'élimination totale de l'acétate de potassium formé dans la réaction.

Ce sel est un réducteur énergique : il décompose l'eau avant la température de l'ébullition en mettant l'hydrogène en liberté.

Chauffé dans le vide ou dans un courant de gaz inerte, il jouit de la propriété de devenir brun, puis de reprendre sa couleur primitive par le refroidissement. Ce phénomène se poursuit jusque vers 280°, température à laquelle le sel se décompose.

Chauffé dans un courant de chlore sec, il fournit du chlorure de chromyle.

L'hydrogène sulfuré l'attaque vers 250° avec formation du sulfure en poudre rouge à aspect cristallin signalé par M. H. Moissan (1); stable pendant quelque temps dans

(1) H. Moissan, *Sur les sulfures et séléniures de chrome* (*Comptes rendus*, t. XC, p. 817).

l'air sec, il s'oxyde de suite dans l'air humide avec formation de sesquioxyde de chrome hydraté.

Chauffé à l'air, il fournit le chromate correspondant.

Enfin les acides étendus le dissolvent à l'abri de l'air en donnant des solutions bleues.

Analyse. — Calciné dans un courant d'air sec et privé d'acide carbonique, ce sel nous a fourni l'eau et l'acide carbonique recueillis respectivement sur de la ponce sulfurique et dans une solution de potasse caustique. Dans le chromate de potassium qui forme le résidu, le chrome a été déterminé à l'état d'oxyde après précipitation par l'azotate mercureux, puis la potasse sous forme de sulfate, après élimination du mercure par l'hydrogène sulfuré.

Les résultats obtenus sont les suivants :

	I.	II.	Théorie pour 100.
CO^2.......	31,70	31,92	31,76
K.........	28,01	27,98	28,15
Cr.........	18,76	18,89	18,77
H^2O......	9,70	9,91	9,74

Ces résultats conduisent à la formule

$$(CO^3K^2CO^3Cr)^2, 3H^2O.$$

HYDRATE ROUGE.

On obtient l'hydrate rouge en plaçant dans de l'eau bouillante le sel jaune et en faisant traverser le tout par un courant prolongé d'acide carbonique. Le sel jaune se transforme ainsi peu à peu en un composé rouge brique. Cette transformation s'effectue encore dans l'alcool à 60°.

Malheureusement l'attaque n'est que superficielle et le produit de l'action n'a pas une composition constante.

Ce corps rouge brique peut être préparé directement en faisant agir sur l'acétate chromeux humide une solution au trentième de carbonate de potassium employée en quantité strictement nécessaire. C'est, dans ce cas, un

précipité rouge se détruisant par les lavages et dont l'analyse n'a pu être faite.

Comme le précédent, cet hydrate décompose l'eau avant 100°.

Le sel double jaune de potassium correspond à un hydrate de carbonate de potassium décrit par Stædeler et ayant pour formule $(CO^3K^2)^2, 3H^2O$. Il en est de même pour les composés du sodium et de l'ammonium que nous allons décrire, et qui correspondent au carbonate de sodium à 10 molécules d'eau, au carbonate de sodium à une molécule d'eau et au carbonate neutre d'ammonium cristallisé à une molécule d'eau, obtenu par M. Divers. Ce parallélisme doit, en conséquence, vraisemblablement se continuer pour le sel rouge du potassium dont nous n'avons pu faire l'analyse, parallélisme qui autoriserait à prévoir, pour le carbonate de potassium, un autre hydrate plus riche en eau que celui décrit par Stædeler.

CARBONATE DOUBLE DE PROTOXYDE DE CHROME ET DE SODIUM.

Nous avons pu préparer et étudier deux hydrates du composé résultant de l'union du carbonate de protoxyde de chrome et du carbonate de sodium :

1° Un hydrate rouge à 10 molécules d'eau;

2° Un hydrate jaune à une molécule d'eau.

HYDRATE ROUGE.

Préparation. — Dans le flacon tubulé de l'appareil déjà décrit, on fait passer un courant de gaz carbonique, puis on y introduit une certaine quantité de suspension d'acétate chromeux.

Après dépôt du sel, on décante la partie limpide, puis on fait arriver sur l'acétate une solution tiède de carbonate de sodium préparée avec de l'eau bouillie. Par agi-

tation, l'acétate se dissout et le sel double se dépose plus ou moins rapidement suivant la concentration de la solution sodique. La concentration qui nous a donné les meilleurs résultats est celle obtenue en dissolvant 400^{gr} de carbonate sodique à 10 molécules d'eau dans une quantité d'eau suffisante pour faire un litre de liqueur. Après décantation de l'eau-mère du carbonate double, on le lave avec une solution de carbonate de sodium jusqu'à ce que les eaux de lavage ne renferment plus d'acétate de sodium, puis avec de l'eau bouillie pure. On continue alors les lavages en remplaçant l'eau bouillie par de l'alcool à 98° jusqu'à ce que cet alcool sorte de l'appareil au même titre. On ajoute alors sur le produit encore de l'alcool à 98°, mais saturé d'acide carbonique, et l'on fait passer le tout en agitant dans un tube de fort diamètre plein d'acide carbonique et muni, à une de ses extrémités, d'un disque percé pour filtration. Ce tube est mis en communication avec une trompe à vide; il est ainsi facile d'essorer le corps dans un courant d'acide carbonique. Quand le sel n'abandonne plus d'alcool, on débouche le tube qui le contient et l'on fait rapidement tomber le produit dans un seau de verre où arrive constamment du gaz carbonique sec. Dès que le composé commence à s'effleurir, on introduit dans le seau de petits tubes fermés à une extrémité, on y fait passer le sel double et l'on scelle à la lampe. De même que pour le sel correspondant du potassium, nous avons préparé ce composé en faisant réagir, sur l'acétate humide, une solution tiède et saturée de bicarbonate de sodium. L'effervescence qui se produit peut aussi être évitée de la même manière.

Propriétés. — Ce sel ainsi préparé est une poudre rouge brun; au microscope il se présente sous la forme de losanges tabulaires, tantôt isolés, tantôt groupés à la manière des feuillets d'un livre. C'est un réducteur énergique. Il décompose l'eau un peu avant 100° avec dégagement de

gaz hydrogène et carbonique. Placé dans le vide, il perd de l'eau à la température ordinaire; à 100°, il donne le sel à une molécule d'eau. Il est soluble dans l'eau froide. Cette solubilité, très grande au moment de sa préparation, diminue avec le temps; si l'on essaye, en effet, de dissoudre du sel préparé depuis quelque temps, on n'obtient qu'une liqueur colorée en jaune pâle, alors que les solutions obtenues au moment de sa préparation sont brunes, presque noires. Ces solutions, abandonnées à elles-mêmes à l'abri de l'oxygène, ne tardent pas à se décolorer en déposant peu à peu le sel qu'elles contiennent.

Le carbonate de sodium diminue aussi la solubilité de ce corps et peut même l'annihiler complètement s'il est ajouté en quantité suffisante. Il convient donc, dans la préparation de ce composé, d'employer un excès de la solution de carbonate afin d'avoir le rendement maximum. Les eaux-mères, de couleur très foncée quand on n'emploie que la quantité de sel sodique nécessaire à la réaction, deviennent dans ce cas tout à fait incolores, puis se colorent graduellement à mesure de l'élimination dans les eaux de lavage de l'excès de sel sodique, le sel double entrant alors de plus en plus en solution.

Exposé dans l'air sec, il s'effleurit rapidement, puis se transforme en sesquioxyde hydraté et carbonate de sodium.

Dans l'air humide, il s'oxyde de suite avec un notable dégagement de chaleur.

A la température ordinaire, le chlore le transforme en sesquioxyde avec départ de gaz carbonique.

L'hydrogène sulfuré est, à froid, sans action sur lui. Chauffé dans un courant de ce gaz ou de gaz inerte, il se transforme à 100° en sel à une molécule d'eau.

Enfin les acides sulfurique et chlorhydrique étendus le dissolvent en donnant des solutions bleues.

Analyse. — Le sel, chauffé d'abord doucement pour éviter la formation d'oxyde salin, puis calciné dans un

courant d'air sec et privé d'acide carbonique, nous a fourni l'eau, l'acide carbonique, qui ont été recueillis comme dans le cas du sel de potassium. Le chrome a été dosé dans le résidu formé de chromate de sodium, à l'état de sesquioxyde, après précipitation par l'azotate mercureux.

Dans les liqueurs filtrées, débarrassées du mercure par l'hydrogène sulfuré, nous avons déterminé le sodium à l'état de sulfate. Les résultats obtenus sont les suivants :

	I.	II.	Calculé pour 100.
CO^2........	21,98	22,31	22,11
Cr.........	13,14	12,99	13,06
Na.........	11,80	12,01	11,55
H^2O.......	45,04	44,97	45,22

Ces résultats conduisent à la formule

$$CO^3Cr\,CO^3Na^2, 10H^2O.$$

HYDRATE JAUNE.

Préparation. — A froid, dans un courant de gaz inerte bien sec, le sel rouge perd 9 molécules d'eau. L'opération est rapide si l'on opère à 100°; on place dans un tube en V le sel à 10 molécules d'eau et l'on maintient l'appareil dans un vase contenant de l'eau bouillante jusqu'à ce que le composé soit devenu jaune. On laisse refroidir dans le courant gazeux et l'on termine la dessiccation dans le vide, sur l'acide sulfurique, jusqu'à poids constant.

Propriétés. — Ce composé est bien une combinaison et non le résultat de la dissociation du précédent. Traité en effet par l'eau bouillie froide, il ne lui abandonne pas de sel alcalin.

C'est une poudre jaune dont les propriétés sont voisines de celles du sel brun. Chauffé dans le vide ou dans un courant de gaz inerte, il possède la propriété de changer de

couleur : il devient brun puis reprend sa couleur jaune par le refroidissement. Ce phénomène se poursuit jusque vers 300° où le sel se décompose en sesquioxyde vert et carbonate de sodium.

Chauffé à l'air en couche mince, il s'oxyde complètement en fournissant du chromate de sodium.

L'eau bouillie froide le transforme peu à peu en sel à 10 molécules d'eau.

Comme le sel brun, il décompose l'eau à 100°.

Assez stable en présence de l'air sec, il s'oxyde rapidement dans l'air humide avec formation de sesquioxyde bleu et mise en liberté du carbonate de sodium.

Chauffé dans un courant de chlore il fournit du chlorure de chromyle.

Vers 240° l'hydrogène sulfuré l'attaque avec formation du sulfure en poudre rouge à aspect cristallin analogue à celui donné par le sel de potassium.

Enfin, les acides sulfurique et chlorhydrique étendus le dissolvent en donnant des solutions bleues.

Analyse. — Cet hydrate a été, comme le précédent, calciné dans un courant d'air sec privé d'acide carbonique.

Les résultats obtenus :

	I.	II.	Calculé pour 100.
CO^2.........	37,34	37,61	37,28
Cr..........	22,16	22,01	22,03
Na..........	19,67	19,32	19,49
H^2O.........	7,86	7,48	7,62

assignent à ce composé la formule

$$CO^3Cr, CO^3Na^2, H^2O.$$

CARBONATE DOUBLE DE PROTOXYDE DE CHROME ET DE LITHIUM.

De même que les carbonates de potassium et de sodium, le carbonate de lithium réagit sur l'acétate chromeux; il

ne nous a cependant pas été, jusqu'à présent, possible de préparer le sel double dans un état de pureté suffisante pour en faire l'analyse et pour en déterminer toutes les propriétés. Néanmoins, nous allons décrire les essais que nous avons tentés :

1° En faisant réagir à l'abri de l'air, sur l'acétate chromeux humide, la solution froide ou tiède de carbonate de lithium, préparée au moyen d'eau bouillie, nous n'avons obtenu aucun précipité, en raison, probablement de la dilution de la solution saturée employée. La liqueur limpide résultant de la réaction est jaune brun. Le sel qu'elle contient décompose l'eau avec dégagement d'hydrogène, si l'on porte le liquide à l'ébullition.

En essayant de concentrer à froid cette solution, nous avons obtenu un dépôt jaune orangé, souillé par du carbonate de lithium qu'il nous a été jusqu'à présent impossible de séparer du sel double.

2° Un autre essai, fait avec une solution saturée de carbonate de lithium dans l'eau bouillie et saturée d'acide carbonique, nous a donné un précipité jaune orangé en même temps qu'un dépôt de carbonate de lithine et un dégagement de gaz carbonique.

Ce dépôt, examiné au microscope, contient des arborescences cristallines de couleur jaune brun.

CARBONATE DOUBLE DE PROTOXYDE DE CHROME ET D'AMMONIUM.

Le carbonate d'ammonium forme aussi avec le carbonate chromeux un sel double cristallisé que l'on peut obtenir par deux procédés.

Préparation A. — Dans le flacon tubulé de l'appareil employé pour obtenir le composé rouge du sodium, on fait passer un courant d'hydrogène ammoniacal, obtenu comme il a été indiqué plus haut, puis on fait réagir un

excès d'une solution de carbonate neutre d'ammonium sur de l'acétate chromeux humide.

La solution qui paraît donner les meilleurs résultats est obtenue en sursaturant par l'acide carbonique 20^{cc} d'ammoniaque concentrée étendue d'une petite quantité d'eau, ajoutant 20^{cc} de la même solution ammoniacale et diluant à 150^{cc}. La liqueur ainsi préparée contient environ $\frac{1}{7}$ de carbonate neutre d'ammonium.

On laisse le sel en contact avec ses eaux-mères durant quelques jours, puis on le débarrasse de l'acétate d'ammonium formé, en le lavant d'abord avec une solution de carbonate d'ammonium puis avec de l'eau bouillie ammoniacale. On remplace l'eau ammoniacale par de l'alcool à 98°, contenant lui-même un peu de gaz ammoniac; puis en agitant on fait passer le sel dans le tube filtrant placé à la suite du flacon tubulé, en opérant comme on l'a fait pour le sel rouge de sodium. Quand l'alcool introduit ressort au même titre, on essore à la trompe, on traite plusieurs fois le produit par de l'éther anhydre pour éliminer l'alcool, on essore et l'on chasse l'éther dans le tube même, à la température ordinaire, à l'aide du courant gazeux. La solution de carbonate neutre utilisée pour cette préparation peut être remplacée :

1° Par une liqueur contenant sous le même volume un poids de sesquicarbonate, soit 33^{gr}, équivalent à celui du carbonate neutre employé;

2° Par une solution saturée de bicarbonate d'ammonium. Dans ces deux cas, il y a dégagement d'acide carbonique.

Préparation B. — Dans le même appareil, traversé par un courant d'hydrogène, on fait arriver une certaine quantité de suspension d'acétate chromeux; on laisse reposer, on décante; puis, par agitation, on dissout le sel avec la plus petite quantité possible d'ammoniaque concentrée; la liqueur ainsi obtenue est d'un beau bleu céleste.

« On peut aussi, pour faire cette solution employer de l'alcool ammoniacal concentré préparé suivant le *modus faciendi* décrit précédemment. »

On substitue alors, au courant d'hydrogène, un courant de gaz carbonique et l'on voit peu à peu se déposer au fond du ballon une poudre cristalline. On arrête le courant de gaz carbonique avant la saturation complète et l'on rétablit le courant d'hydrogène. On décante de suite les eaux-mères, puis on continue la série des opérations comme dans le cas précédent.

Cette méthode de préparation, moins rapide que la première, donne en outre un rendement inférieur et fournit un produit plus oxydable, en raison de l'obligation où l'on se trouve d'empêcher la polymérisation du sel en le laissant sur ses eaux-mères, afin d'éviter la décomposition spontanée de la solution ammoniacale d'acétate chromeux.

Propriétés. — Le carbonate chromeux ammoniacal est une poudre jaune, cristallisée. Au microscope, ces cristaux ressemblent beaucoup à ceux d'acide urique; ils forment comme eux des groupements en houppes tout à fait caractéristiques.

Il est soluble dans l'eau qu'il colore en jaune. Les solutions ainsi obtenues présentent toutes les propriétés des solutions correspondantes des composés du potassium, du sodium et du lithium.

Ce sel est aussi un réducteur énergique; il décompose l'eau bouillante avec dégagement d'hydrogène.

Dans l'air à froid, il donne de suite de l'hydrate bleu de sesquioxyde de chrome en perdant de l'ammoniaque. Dans l'air et dans l'hydrogène à chaud, il perd d'abord du gaz ammoniac, puis donne du sesquioxyde vert sur lequel on remarque le phénomène de l'incandescence.

Cette perte de gaz ammoniac nous avait permis d'espérer obtenir la dissociation totale du sel en carbonate d'ammonium volatil et en carbonate chromeux.

A cet effet, nous avons chauffé le sel dans un courant de gaz inerte jusqu'à la formation de sesquioxyde; à ce moment, il renferme encore de l'ammoniaque.

Dans le vide à froid et dans le vide à chaud il ne se dissocie complètement qu'à la température de 140° où il se décompose avec formation d'oxyde chromique hydraté.

Le chlore l'attaque au rouge sombre en produisant du chlorure chromique anhydre.

Vers 105°, l'hydrogène sulfuré le transforme en un sulfure noir cristallisé qui, chauffé au rouge sombre, abandonne du soufre.

A l'abri de l'oxygène, les acides sulfurique et chlorhydrique étendus le dissolvent en donnant des liqueurs bleues.

Analyse. — Le chrome a été dosé à l'état d'oxyde après attaque au rouge par l'azotate et le carbonate de potassium, précipitation par l'azotate mercureux en liqueur acétique et calcination.

L'ammoniaque a été déterminée volumétriquement par la méthode de M. Schlœsing.

L'acide carbonique a été pesé après décomposition du sel par l'acide sulfurique et absorption par la potasse du gaz dégagé.

L'eau a été déterminée par différence après calcination du sel dans un courant d'air sec, absorption par l'acide sulfurique concentré de l'eau et de l'ammoniaque et pesée.

En opérant de la façon suivante, on peut, avec une seule prise d'essai, avoir tous les éléments du calcul : la prise d'essai est placée dans un petit tube à ampoule que l'on tare vide et avec le sel, ce qui donne le poids du sel. On chauffe dans un courant d'air sec et privé d'acide carbonique, jusqu'à incandescence de l'oxyde.

L'eau et l'ammoniaque sont recueillis dans deux tubes contenant le premier de l'acide sulfurique titré, le second de la ponce sulfurique; on pèse, ce qui donne le poids de

l'eau et de l'ammoniaque. Un dosage volumétrique de l'acide sulfurique non saturé contenu dans le premier tube permet de calculer le poids de l'ammoniaque.

L'acide carbonique est absorbé par de la potasse et pesé.

Enfin le chrome est fourni par le poids du sesquioxyde contenu dans le petit tube à ampoule.

Comme on le voit, l'eau est encore dans cette méthode dosée par différence.

Ces dosages nous ont fourni les résultats suivants :

	I.	II.	III.	Calculé pour 100.
Cr.....	22,41	22,96	23,02	23,00
AzH^3....	15,10	14,92	14,80	15,04
CO^2.....	38,50	38,74	39,01	38,92
H^2O....	8,02	8,51	7,90	7,96

qui conduisent à la formule

$$CO^3Cr, CO^3(AzH^4)^2, H^2O.$$

C'est le premier sel double ammoniacal du protoxyde de chrome obtenu jusqu'ici.

ACTION DES CARBONATES ALCALINO-TERREUX SUR L'ACÉTATE CHROMEUX.

Avec des carbonates de baryum, de strontium et de calcium récemment précipités et bien lavés, nous avons préparé des solutions saturées dans l'eau bouillie chargée d'acide carbonique.

Ces solutions, agitées à l'abri de l'air avec de l'acétate chromeux humide, n'ont produit aucun dégagement gazeux appréciable, et les solutions des carbonates sont restées incolores, même après plusieurs jours de contact.

Les carbonates alcalino-terreux ne paraissent donc pas former de combinaisons avec le carbonate chromeux.

CARBONATE DOUBLE DE PROTOXYDE DE CHROME ET DE MAGNÉSIUM.

Le carbonate de magnésium se combine avec le carbonate chromeux.

Si l'on met, en effet, en contact d'acétate chromeux humide une solution saturée d'hydrocarbonate de magnésium dans l'eau chargée d'acide carbonique, il y a réaction avec précipitation d'un corps rouge brun et dégagement de gaz carbonique. L'analyse de ce composé n'a pu être faite, car en même temps qu'il se précipite, il y a dépôt de carbonate de magnésium dont nous n'avons pu encore obtenir la séparation d'une manière satisfaisante.

Ce composé rouge décompose aussi l'eau à l'ébullition avec dégagement d'hydrogène.

DEUXIÈME PARTIE.

HYDRATES DE L'OXYDE SALIN DE CHROME.

Les différents carbonates doubles du protoxyde de chrome, dont nous venons de décrire les préparations et les propriétés, nous ont tous donné, avec l'eau à l'ébullition, la même réaction. Tous ces carbonates, traités à l'abri de l'air par l'eau bouillante, fournissent en effet un oxyde de chrome hydraté que l'analyse nous a démontré être un oxyde salin renfermant 3 molécules d'eau.

Peligot ([1]) avait déjà indiqué l'existence d'un hydrate d'oxyde salin, renfermant une molécule d'eau.

L'hydrate obtenu est donc différent de celui qui a été décrit par Peligot; de plus, il ne renferme pas d'alcali comme ce dernier. Nous avons pensé qu'il était intéressant de faire connaître sa préparation et ses propriétés.

([1]) *Loc. cit.*

Préparation. — Nous avons utilisé l'appareil qui nous a servi à préparer les composés doubles du sodium et de l'ammonium, en remplaçant toutefois le flacon tubulé par un ballon fermé par un bouchon, livrant passage à deux tubes pouvant y glisser à frottement doux et courbés à angle droit. L'appareil étant traversé par un courant d'acide carbonique bien privé d'oxygène, on introduit dans le ballon une certaine quantité d'un des sels doubles du protoxyde de chrome [1], puis on fait arriver sur le produit, au moyen des tubes abducteurs, de l'eau bouillante et l'on continue l'ébullition une demi-heure environ. Dès l'arrivée de l'eau, le sel se décompose en perdant de l'acide carbonique et de l'hydrogène; pour terminer rapidement la réaction, il est cependant utile de porter à l'ébullition comme il est indiqué ci-dessus : « Dans cette préparation, il se forme, sur le fond et les parois du ballon en contact avec le liquide, un dépôt parfaitement transparent, et de couleur jaune orangé. Ce dépôt, lavé après refroidissement et séché, ne s'oxyde pas à la température ordinaire et forme sur le verre une couche continue et fortement adhérente; cette couche donne l'illusion d'un verre jaune ordinaire.

On fait ensuite passer l'oxyde, en agitant, dans le tube fil-

---

(1) Celui qui nous a donné les meilleurs résultats est le sel double de potassium. On peut opérer sans passer au préalable par le sel double; il suffit de faire arriver dans le ballon les matières nécessaires à la préparation de ce sel. Si dans le ballon on place de l'eau, un poids très faible de carbonate de potassium ou de sodium, et que l'on fasse bouillir, on peut, en ajoutant l'acétate chromeux à mesure de la transformation de celui de l'addition précédente, préparer ainsi une quantité illimitée d'oxyde salin. Cette remarque est applicable à tous les composés doubles que nous venons d'étudier sauf au sel ammoniacal; si l'on introduit, en effet, dans l'appareil de l'acétate chromeux, de l'eau et du carbonate d'ammonium, et que l'on fasse bouillir, on obtient du sesquioxyde. Cette anomalie résulte de la dissociation de l'acétate d'ammonium formé, dont l'acide donne du sesquioxyde en réagissant sur l'oxyde salin à mesure de sa formation.

trant qui termine l'appareil; puis, s'aidant de la trompe à vide, on lave le produit à l'eau bouillante jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par le chlorure de baryum. On obtient ainsi un corps rouge brique que l'on dessèche à 100° dans le tube même. Durant cette dessiccation, on s'aperçoit que le corps change de couleur et devient jaune brun en perdant de l'eau. Cette transformation se fait progressivement dans le sens de l'arrivée du courant gazeux, et la surface de séparation des deux couches est assez nette.

Si l'on arrête l'opération avant que cette transformation soit complète, on peut, après refroidissement, prélever au voisinage immédiat de la surface de séparation des échantillons de corps rouge brique [1].

Des analyses, effectuées sur des prises d'essai provenant de plusieurs expériences, nous autorisent à croire que ce corps rouge brique, instable, est un hydrate de l'oxyde salin à 4 molécules d'eau.

HYDRATE JAUNE BRUN.

Ce corps peut être obtenu plus rapidement en fermant l'une des extrémités du tube contenant le corps rouge brique, le plaçant dans l'eau bouillante et faisant le vide par l'autre extrémité jusqu'à ce que le corps ne perde plus d'eau.

Propriétés. — Cet hydrate ne peut être confondu avec le précédent. En effet, si on le met en présence d'eau bouillie, au sein d'une atmosphère inerte, il reste jaune brun. De plus, il ne reprend pas, même après plusieurs mois, l'eau d'hydratation qu'il a perdue. Il se présente sous la forme d'une poudre jaune brun de densité 3,49.

---

(1) Nous avons essayé d'effectuer cette dessiccation à basse température et avons encore obtenu le corps jaune brun.

Chauffé dans le vide, dans un courant de vapeur d'eau, de gaz chlorhydrique ou de gaz inerte, il donne, vers 250°, sans incandescence, du sesquioxyde de chrome avec départ d'hydrogène.

Le chlore l'attaque au rouge sombre avec dégagement de vapeur d'eau, de chlorure de chromyle et de gaz chlorhydrique; c'est là une réaction de l'ordre de celle qui a déjà été indiquée par M. H. Moissan ([1]).

Assez stable à l'air quand il est sec, il s'oxyde rapidement en présence de l'eau. Cette oxydation est d'autant plus vive que le composé est plus récemment préparé.

Chauffé à l'air, il donne de suite, sans incandescence, du sesquioxyde de chrome.

L'hydrogène sulfuré le transforme avant le rouge sombre en un sulfure cristallisé.

C'est un réducteur énergique. Mis au contact d'acide sulfurique étendu, il le réduit vers + 40°. Cette réduction peut aller jusqu'à la formation d'hydrogène sulfuré, si l'oxyde est ajouté en quantité suffisante.

Traité à chaud par l'acide chlorhydrique concentré, il fournit un mélange de chlorure chromeux et de chlorure chromique. La formation du sel chromeux peut être mise en évidence de la façon suivante : dans un tube traversé par un courant d'acide carbonique, on place du sesquichlorure de chrome anhydre et de l'acide chlorhydrique concentré, puis on fait bouillir; il n'y a pas solution. Si l'on ajoute alors une petite quantité d'oxyde salin, le sesquichlorure entre rapidement en solution. On sait que cette solubilité est caractéristique des sels de protoxyde de chrome.

Toutes les tentatives que nous avons faites en vue de le déshydrater complètement sans le décomposer, ou d'obtenir l'hydrate de Peligot, ne nous ont donné aucun résultat.

([1]) *Comptes rendus*, t. XC, p. 1357.

Analyse. — Nous avons utilisé le procédé ainsi décrit par Peligot ([1]). On pèse l'eau qu'abandonne un poids connu de l'oxyde lorsqu'on le chauffe dans un courant de gaz carbonique sec; on pèse également le résidu et l'on mesure le volume d'hydrogène qui provient de l'eau décomposée par suite de l'oxydation du protoxyde.

Cette méthode analytique donne, dans une seule opération, tous les éléments du calcul. L'hydrogène fait connaître : d'une part, le poids d'oxygène nécessaire pour faire passer l'oxyde analysé à l'état de sesquioxyde; d'autre part, la quantité d'eau qui lui correspond et qui, ajoutée à celle que l'on a recueillie dans le tube, donne toute celle qui constitue l'hydrate et qui, soustraite du poids de la matière employée, donne le poids de l'oxyde anhydre. La pesée du sesquioxyde formé contrôle les résultats précédents.

Cette méthode nous a donné les résultats suivants, ramenés à 100 parties :

	H^2O recueillie et pesée.	Hydrogène ramené à 0° et 760mm.	Résidu calculé en chrome.
		cc	
I...........	16,55	4075,7	56,65
II..........	16,08	4063,4	57,19
III.........	16,32	4057,7	56,42
Théorie.....	16,42	4064,5	56,93

Le composé rouge brique nous a fourni les quantités d'eau suivantes :

I.	II.	III.	Théorie pour 100.
21,96	22,07	21,12	21,57

On voit donc que l'oxyde salin de chrome est susceptible de plusieurs états d'hydratation.

([1]) *Loc. cit.*

1° Cr^3O^4, H^2O obtenu par Peligot;

2° $Cr^3O^4, 3H^2O$ que nous avons pu nettement déterminer;

3° $Cr^3O^4, 4H^2O$, hydrate instable auquel les analyses que nous en avons faites nous autorisent à donner cette formule.

CONCLUSIONS.

En résumé, nous avons étudié l'action, sur l'acétate chromeux, des carbonates alcalins, alcalino-terreux et de magnésium, étude qui nous a permis de préparer les carbonates doubles du protoxyde de chrome suivants :

a. Carbonate double de protoxyde de chrome et de potassium...........	$(CO^3Cr, CO^3K^2)^2, 3H^2O$
b. Carbonate double de protoxyde de chrome et de potassium..........	à formule indéterminée
a. Carbonate double de protoxyde de chrome et de sodium.............	$CO^3Cr, CO^3Na^2, 10H^2O$
b. Carbonate double de protoxyde de chrome et de sodium.............	CO^3Cr, CO^3Na^2, H^2O
Carbonate double de protoxyde de chrome et de lithium............	à formule indéterminée
Carbonate double de protoxyde de chrome et d'ammonium..........	$CO^3Cr, CO^3(AzH^4)^2, H^2O$
Carbonate double de protoxyde de chrome et de magnésium.........	à formule indéterminée

Nous avons, en outre, montré que les carbonates alcalino-terreux ne forment point de combinaison avec le carbonate chromeux.

« Tous les carbonates doubles dont nous avons pu fixer la formule renferment le même nombre de molécules d'eau que les sels alcalins correspondants ; il nous est donc permis de prévoir, pour le carbonate de potassium, l'existence

d'un hydrate plus riche en eau que celui décrit par Stædeler. »

Enfin, nous avons obtenu deux nouveaux hydrates de l'oxyde salin de chrome :

1° $Cr^3O^4, 3H^2O$,

2° $Cr^3O^4, 4H^2O$.

Vu, bon à imprimer :
LE PRÉSIDENT DE LA THÈSE,
HENRI MOISSAN.

Vu : LE DIRECTEUR DE L'ÉCOLE,
G. PLANCHON.

Vu et permis d'imprimer :
LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.



PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
26748 Quai des Grands-Augustins, 55.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
26748 Quai des Grands-Augustins, 55.